

полиарилате (опыты 5 и 8) вплоть до полной замены ими метилгидрохинона ЖК-свойства исчезают, несмотря на то что температуры размягчения сополиэфиров поникаются.

Приведенные выше примеры подтверждают наше предположение о том, что *n*-карборандикарбоновая кислота, вводимая в полиэфиры, вносит свой вклад в ЖК-свойства этих полимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Жидкокристаллические полимеры / Под ред. Платэ Н. А. М., 1988. С. 120.
2. Giroud-Godquin A., Maitlis P. M. // Angew. Chem. Intern. Ed. 1991. V. 30. № 4. P. 375.
3. Heying T. L., Ager J. W., Jr., Clark S. L., Alexander R. P. // Inorg. Chem. 1963. V. 2. № 6. P. 1097.
4. Plesek J., Stibr B., Hermanek S. // Synth. Inorg. and Metallorg. Chem. 1973. V. 3. № 3. P. 291.
5. Singh P., Rausch M. D., Lenz R. W. // Polym. Bull. 1989. V. 22. № 2. P. 247.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмеянова
Российской академии наук

Поступила в редакцию
05.12.91

УДК 541.64 : 547.458.82

© 1992 г. А. А. Кузьмин, В. А. Адаева, А. В. Косточкин,
В. И. Коваленко, Л. Н. Маклакова

О ЛОКАЛИЗАЦИИ ОН-ГРУПП В АМОРФНО-КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОБЛАСТЯХ НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Методом ИК-спектроскопии в сочетании с дейтерированием и обработкой водными растворами ПЭО исследована кинетика изотопного замещения OH-групп на OD-группы в нитратах целлюлозы разной степени замещения. Установлено, что соотношение гидроксильных групп в кристаллических и аморфных областях обоих типов НЦ неодинаково. Гидроксилилы в НЦ с меньшей степенью замещения распределены более однородно по сравнению с НЦ высокой степени замещения, в структуре которых содержатся локальные образования OH-групп, расположенные в аморфных областях. Обработка НЦ водными растворами ПЭО приводит к уменьшению однородности распределения OH-групп.

Такие физико-химические процессы, как пластификация, сорбция, гидратация нитратов целлюлозы и другие, сопровождаются изменением системы водородных связей незамещенных OH-групп. Характер распределения OH-групп в аморфных и кристаллических областях НЦ во многом влияет на протекание этих процессов. Существуют различные точки зрения о распределении реакционноспособных OH-групп в аморфно-кристаллических областях НЦ. Наиболее распространенным является мнение о локальном и статистическом распределении [1, 2]. Предположение о статистическом распределении основано на том, что при нитрации целлюлозы сначала замещаются OH-группы у шестого углеродного атома глюкозидного цикла, как наиболее подвижного, затем остальные. Локальный характер распределения этих групп может иметь место, если учесть, что нитрация целлю-

лозы происходит вначале по аморфным, а затем по кристаллическим областям.

Установление характера сорбционного взаимодействия НЦ с водорастворимыми полимерами, в частности с ПЭО, является одной из важных практических задач по повышению экологической безопасности технологических процессов переработки НЦ. Это обусловлено широким использованием ПЭО в качестве флокулянта водных суспензий НЦ. Очевидно, что сорбция ПЭО будет зависеть наряду с другими факторами от распределения ОН-групп в аморфных и кристаллических областях НЦ. Прямую характеристику межмолекулярных взаимодействий и характера распределения ОН-групп в НЦ, в том числе и обработанных водным раствором ПЭО (концентрация ПЭО равна 0,4%), можно получить, используя метод ИК-спектроскопии в сочетании с дейтерированием.

Исследовали НЦ с содержанием азота 12,1% (степень замещения $\gamma = 2,30$) и 13,2% ($\gamma = 2,65$), $M = 7,0 \cdot 10^4$ и ПЭО с $M = 3,0 \cdot 10^6$. Обработку волокон НЦ водным раствором ПЭО проводили следующим образом. К навеске НЦ в количестве 0,5 г приливали 30 мл 0,4%-ного раствора ПЭО. Перемешивали полученную суспензию магнитной мешалкой в течение 1 ч при 333 К. Затем отфильтровывали и вакуумировали при 343 К в течение 3 ч. Образцы НЦ готовили методом глухого прессования [3] в виде тонких пленок. Дейтерирование проводили в вакуумной камере при давлении 0,133 Па путем кондиционирования образцов в парах D_2O . Для исключения капиллярной конденсации паров D_2O образцы перед записью спектра вакуумировали. Для получения воспроизводимых качественных измерений в течение всего эксперимента с дейтерированием кювета с окнами из KRS-5 была зафиксирована в рабочем луче спектрометра.

Запись спектра проводили на спектрофотометре UR-20 в области 2200–3700 cm^{-1} .

Количество ОН-групп, замещенных на OD-группы, характеризовали величиной доступности Z , которую рассчитывали по формуле [4]

$$Z = \left(1 - \frac{D_t}{D_0} \right) \cdot 100 \%,$$

где D_0 и D_t – оптические плотности полосы валентных колебаний ОН-групп ($\nu_{\text{ОН}}$) в ее максимуме до и после дейтерирования в течение времени t соответственно.

Изотопное замещение водорода ОН-групп НЦ на дейтерий спектроскопически проявляется таким образом, что уменьшается интенсивность максимума широкой полосы, наблюдаемой в спектре исходного образца в области 3200–3600 cm^{-1} , отнесенной к валентным колебаниям $\nu_{\text{ОН}}$. Известно [5], что полосу 3570 cm^{-1} связывают с валентными колебаниями ОН-групп, ассоциированных водородными связями с ONO_2 -группами, тогда как полосу 3430 cm^{-1} относят к валентным колебаниям ОН-групп, связанных водородными связями между собой. По отношению оптических плотностей этих полос D_{3570}/D_{3430} можно оценивать степень неоднородности структуры НЦ [6]. Для НЦ с $\gamma = 2,65$ оно составляет 2,4, тогда как НЦ с $\gamma = 2,30$ это отношение больше и равно 3,6. Следовательно, однородность НЦ с меньшей степенью замещения существенно выше, чем для НЦ с $\gamma = 2,65$. Это, очевидно, следует из того соображения, что для однородного распределения нитратных групп в материале НЦ отношение D_{3570}/D_{3430} с увеличением γ должно возрастать.

Одновременно с убылью интенсивности полосы в процессе дейтерирования в спектре в области валентных колебаний OD-групп растут интенсивности полос с максимумами 2655 cm^{-1} для НЦ с $\gamma = 2,65$ и 2640 cm^{-1} для НЦ с $\gamma = 2,30$. Спектральная удаленность этих полос позволяет по величине

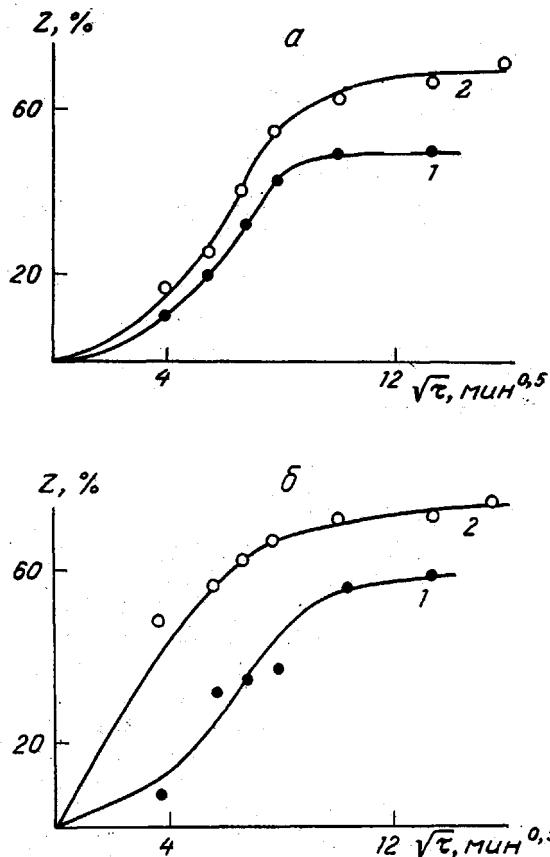


Рис. 1. Зависимость от времени дейтериирования доступности OH-групп исходных (1) и обработанных водным раствором ПЭО (2) образцов НЦ с $\gamma=2,30$ (а) и $2,65$ (б)

оптической плотности ν_{OH} в ее максимуме однозначно судить о количестве OH-групп, замещенных на OD-группы. Степень и скорость реакции изоточного обмена, а следовательно, и изменение оптической плотности полос ν_{OH} определяются процессом диффузии паров $D_2\text{O}$ в НЦ. Для частично кристаллических полимеров коэффициент диффузии $D_2\text{O}$ в аморфных областях несколько выше, чем в кристаллических. Значит, величина доступности может характеризовать структурные особенности кристаллических и аморфных областей НЦ.

Исследование кинетики изменения доступности НЦ разных степеней замещения показало (рис. 1), что для образца НЦ с $\gamma=2,30$ абсолютное значение доступности Z равно 50%, тогда как для НЦ с $\gamma=2,65$ значение Z составляет 59%. Как видно из полученных результатов, уровень неоднородности структуры НЦ с $\gamma=2,65$ значительно хуже, чем у НЦ с $\gamma=2,30$. Большее значение величины D_{3570}/D_{3420} для НЦ с $\gamma=2,30$ свидетельствует о том, что в этом образце структура более однородна и вероятность образования межмолекулярных водородных связей типа $\text{OH} \dots \text{ONO}_2$ значительно выше, чем у НЦ с $\gamma=2,65$. В НЦ с $\gamma=2,65$ существенно большая доля гидроксильных групп, связанных водородными связями между собой. Это означает, что при нитровании более однородное распределение нитратных групп в массе нитратцеллюлозного материала получается для НЦ с $\gamma=2,30$. В таком случае естественно ожидать, что более однородный НЦ

($\gamma=2,30$) может иметь большую степень кристалличности. В этой связи понятно, почему дейтерирование более глубоко прошло именно в НЦ с $\gamma=2,65$.

Кроме того, НЦ с разными степенями замещения образуют различающиеся по некоторым параметрам кристаллические упаковки, например по межплоскостному расстоянию 110 [7], и, следовательно, вполне вероятно, что в случае более однородного НЦ с $\gamma=2,30$, имеющего несколько иную кристаллическую упаковку, в нее будет входить больше гидроксильных групп, нежели в кристаллическую упаковку НЦ с $\gamma=2,65$. Оба эти обстоятельства позволяют объяснить большую доступность гидроксильных групп НЦ с $\gamma=2,65$.

Учитывая полученные результаты, можно сделать вывод о том, что соотношение гидроксилов в кристаллических и аморфных областях двух типов НЦ неодинаково за счет большей локализации OH-групп в аморфных областях НЦ с $\gamma=2,65$.

Реакции изотопного замещения были изучены на этих же нитратах целлюлозы, подвергнутых обработке 0,4%-ным водным раствором ПЭО. Спектры обработанных и исходных образцов нитратов целлюлозы визуально не отличаются друг от друга. Из того факта, что отношение оптических плотностей D_{3570}/D_{3420} для обработанных и необработанных образцов НЦ не одинаковое и составляет 2,9 и 3,6 для НЦ с $\gamma=2,30$ и 1,9 и 2,4 для НЦ с $\gamma=2,65$, можно предположить, что за счет прочного сорбционного связывания молекул ПЭО на поверхности волокон НЦ изменяется капиллярно-пористая структура последних и часть молекул H_2O после обработки водным раствором ПЭО удерживается в матрице НЦ за счет водородных связей H_2O с остаточными OH-группами НЦ. Вполне возможно, что устойчивый сорбированный слой ПЭО на нитратцеллюлозных волокнах образуется благодаря значительным межмолекулярным взаимодействиям обоих полимеров, в частности водородной связи алcoxильных кислородных групп ПЭО и гидроксильных групп НЦ.

При дейтерировании образцов и до, и после обработки наблюдается равномерное по контуру уменьшение интенсивности полосы OH-групп и увеличение полосы OD-групп (рис. 2). Из рис. 2 видно, что у НЦ с различным содержанием азота после изотопного обмена наблюдается более четкое разделение полосы ν_{OH} на основную с максимумом 3580 и полосу небольшой интенсивности 3320 cm^{-1} . Можно отметить некоторую разницу в спектрах дейтерированных образцов НЦ с $\gamma=2,65$, необработанного и после обработки. В спектре последнего полоса ν_{OH} с максимумом 3580 cm^{-1} разделяется на две одинаковые по интенсивности с максимумами 3570 и 3600 cm^{-1} . В области валентных колебаний OD-групп появляется полоса с максимумом 2655 cm^{-1} для НЦ с $\gamma=2,65$ и 2640 для НЦ с $\gamma=2,30$. Смещение полосы ν_{OD} в сторону больших частот для НЦ с $\gamma=2,65$ указывает на то, что в дейтерированных образцах с большей степенью этерификации функциональные группы включены в сравнительно слабые водородные связи типа OD...ONO₂, как это и наблюдали в работе [5].

Дейтерозамещение НЦ обоих степеней замещения после обработки водным раствором ПЭО обнаруживает заметное увеличение доступности гидроксильных групп НЦ. Она изменяется при обработке от 60 до 77% для НЦ с $\gamma=2,65$ (рис. 1, б) и от 51 до 71 для НЦ с $\gamma=2,30$ (рис. 1, а). Скорость обмена для обоих видов обработанных НЦ, и особенно для высокоазотной, заметно увеличивается. Как видно из рис. 1, предельное замещение OH на OD-группы происходит через ~1 ч.

Увеличение угла наклона на кинетических кривых (рис. 1) свидетельствует о том, что аморфные области, особенно это касается высокоазотной НЦ с локальными включениями гидроксильных групп, становятся более рыхлыми после обработки и изотопный обмен происходит быстрее. Изменение

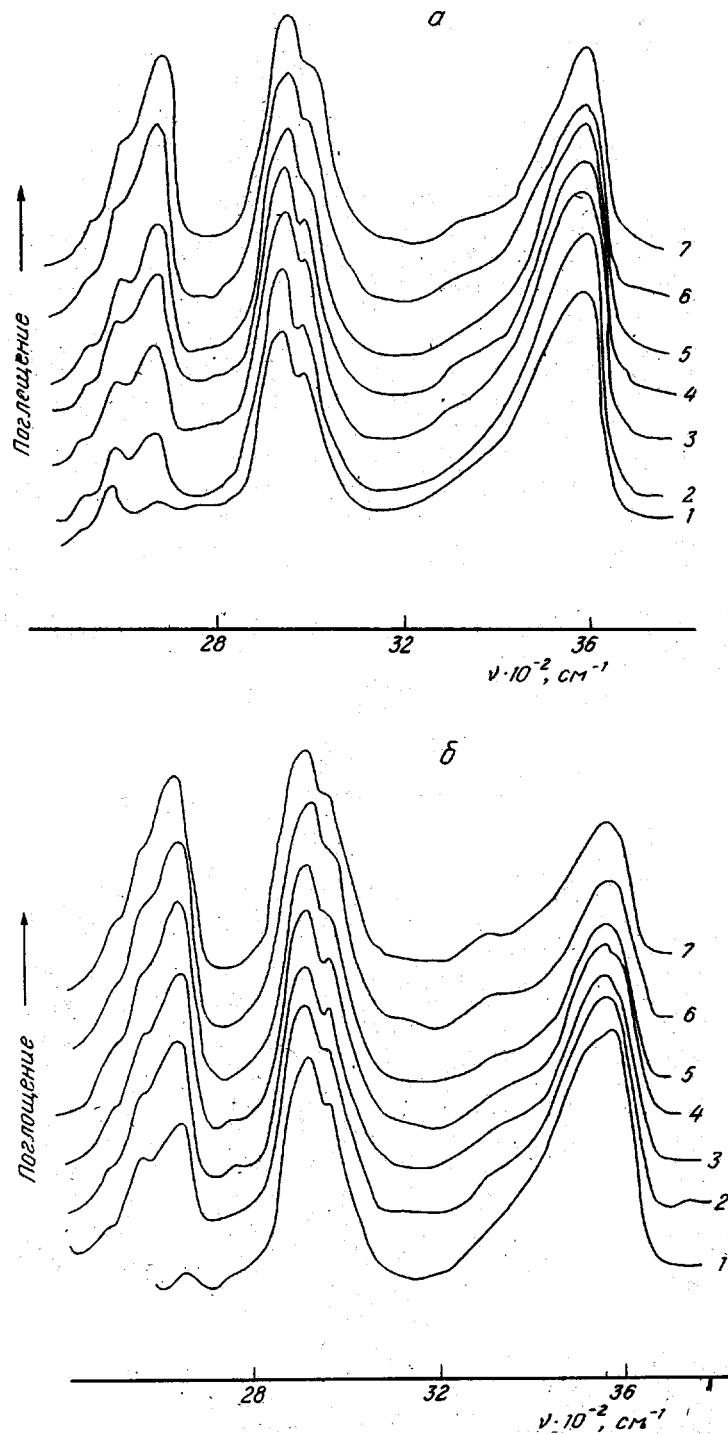


Рис. 2а, б

ние свойств капиллярно-пористой структуры и диффузионных характеристик обработанного нитратцеллюлозного полотна способствует более глубокому проникновению D_2O в матрицу НЦ и увеличению доступности ОН-групп последних.

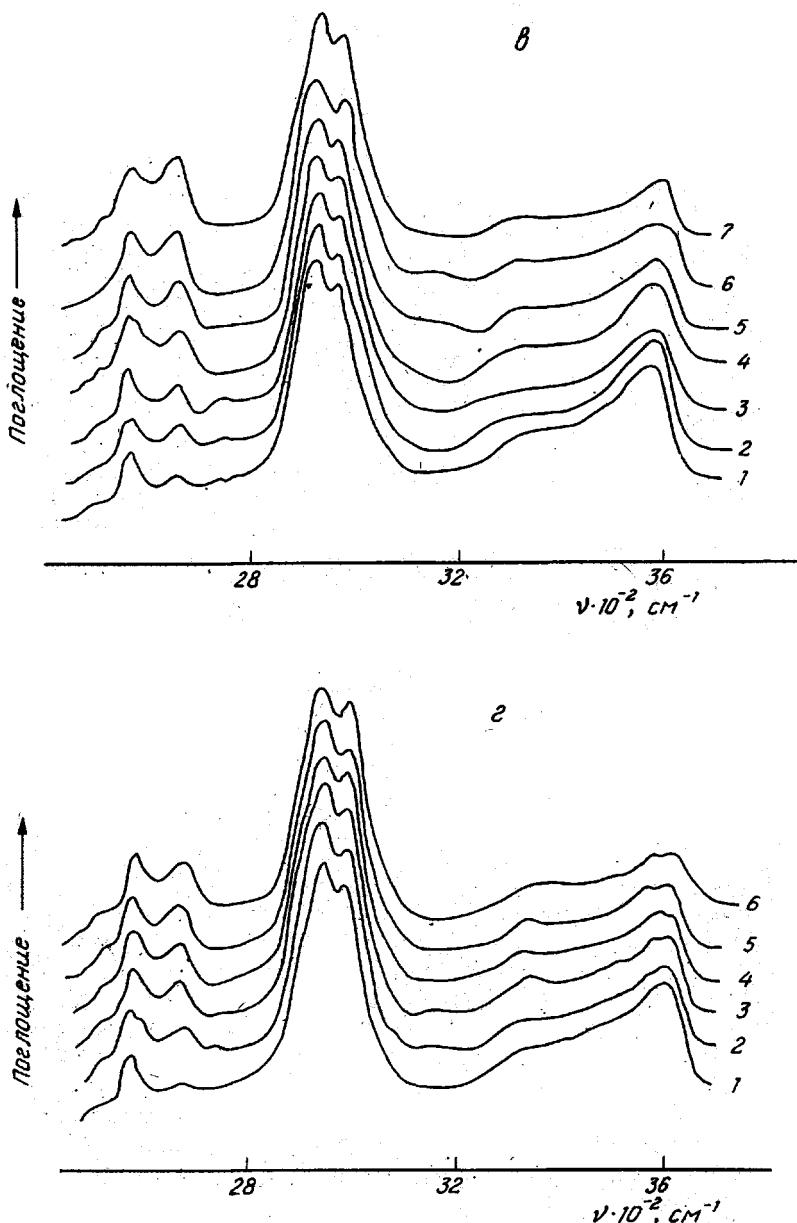


Рис. 2. ИК-спектры исходных (а, в) и обработанных водным раствором ПЭО (б, г) образцов НЦ со степенью замещения 2,30 (а, б) и 2,65 (в, г) до (1) и после дейтерирования в течение 15 (2), 30 (3), 45 (4), 60 (5), 120 (6) и 180 мин (7)

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Липмаа Э. Т., Тээлэр Р. Э., Жбанков Р. Г., Пупко О. А., Марченко Г. Н., Забелин Л. В. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 271. № 5. С. 4159.
- Панов В. П., Жбанков Р. Г., Малахов Р. А. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 10. С. 2252.
- Панов В. П., Жбанков Р. Г. Внутри- и межмолекулярные взаимодействия в углеводах. Минск, 1988. С. 41.
- Kulike W. M., Stesler H. W. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1982. V. 20. № 3. P. 553.

5. Жбанков Р. Г., Козлов П. В. Физика целлюлозы и ее производных. Минск. 1983. С. 296.
6. Коваленко В. И. // Тез. докл. Всесоюз. конф. «Химия и реакционная способность целлюлозы и ее производных». Чолпон-Ата, 1991. С. 198.
7. Clark D. T., Stephenson P. J. // Polymer. 1982, V. 23, № 8. P. 1295.

Казанский химико-технологический
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
11.12.91

УДК 541.64 : 539.2

© 1992 г. С. Г. Стародубцев, О. Е. Филиппова

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СЕТОК ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ С ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ

Исследовано взаимодействие гидрогелей полиметакриловой кислоты с полиэтиленгликолем различной молекулярной массы. Показано, что макромолекулы ПЭГ диффундируют в набухшую сетку, образуя интерполимерный комплекс. Увеличение длины макромолекул ПЭГ приводит к снижению скорости их диффузии в гель и к возрастанию доли звеньев ПЭГ, входящих в интерполимерный комплекс. Образование комплекса сопровождается контракцией геля. При добавлении небольшого количества кислоты в систему отмечается коллапс сетки. Установлено, что при недостатке ПЭГ комплекс образуется преимущественно в наружных слоях геля.

Одним из новых направлений исследований в области сетчатых полимеров является изучение их взаимодействия с линейными макромолекулами. Так, недавно был проведен теоретический анализ поведения сеток и гелей на их основе в присутствии линейных полимеров различной ММ [1]. Был предсказан ряд новых эффектов, в частности наличие фазовых переходов в подобных системах. В теории рассматривались неспецифические объемные взаимодействия, описываемые соответствующими параметрами Флори – Хаггиса.

Наряду с теоретическими работами за последнее время появился ряд экспериментальных исследований, посвященных изучению полиэлектролитных комплексов, образованных макроионами с противоположно заряженными сетками [2–4]. Наконец, в недавних публикациях И. Осады были описаны интерполимерные комплексы (ИПК), образованные сетками полиметакриловой кислоты (ПМАК) и ПЭГ [5–9].

Образование ИПК ионной природы между ПЭГ и ПМАК было обнаружено в работах [10, 11]. Их структура и свойства подробно изучены в работах [12–15]. Было показано, что стабильность комплексов обусловлена двумя факторами – образованием межмакромолекулярных водородных связей между карбоксильными группами ПМАК и атомами кислорода ПЭГ, а также гидрофобными взаимодействиями.

В работах И. Осады основное внимание уделялось изучению возможности регулирования проницаемости мембран путем добавления в систему линейных макромолекул, образующих ИПК с сетчатым полимером – материалом мембранны. В то же время не были исследованы состав ИПК, зависимость свойств комплексов от наличия зарядов на цепях сетки, не изучалась обратимость процесса образования ИПК.